# UEBER

# DAS PARAXYLIDIN.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU

ERLANGEN.

---

VORGELEGT

VON

LUDWIG PFLUG

AUS

KITZINGEN AM MAIN.

---

FRANKFURT A. M.

DRUCK VON MAHLAU & WALDSCHMIDT.

1891.

# UEBER

# DAS PARAXYLIDIN.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU

ERLANGEN.

---

VORGELEGT

VON

LUDWIG PFLUG

AUS

KITZINGEN AM MAIN.

---

FRANKFURT A. M.

DRUCK VON MAHLAU & WALDSCHMIDT.

1891.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0114

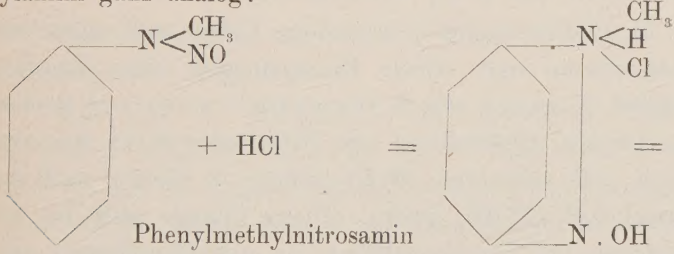
Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der Königl. baierischen Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, meinen Dank für die mir zu Theil gewordene Anregung und Unterstützung auszusprechen.

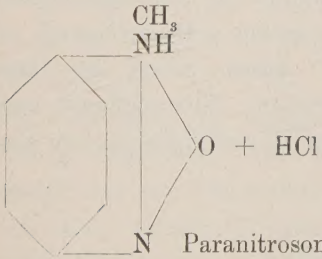
# Ueber Paraxylidin.

$C_8H_{11}N$.

Im vorletzten Jahr haben O. Fischer und E. Hepp[1]) eine Abhandlung veröffentlicht, wonach gewisse Nitrosamine durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure sich in Paranitrosobasen verwandeln. Diese durch moleculare Umlagerung entstandenen Nitrosobasen sind dem von Bayer und Caro[2]) entdeckten Paranitrosodimethylanilin ganz analog:



Phenylmethylnitrosamin



Paranitrosomonomethylanilin

[1]) B. B. XIX. 2991 und XX. 1247, 2471.
[2]) B. B. VII. 964, 1638, VIII. 894.

Diese p-Nitrosokörper sind sehr reactionsfähig und zeigen alle Eigenschaften der Basen.

Dem Phenylmethylnitrosamin folgten noch eine Reihe von Umlagerungen anderer Nitrosamine. In allen Fällen aber, wo die analoge Reaction stattfand, trat die Nitrosogruppe des Nitrosamins in die Parastellung des Benzolkerns ein, vorausgesetzt, dass dieselbe noch nicht substituirt war.

Mit Säuren bilden diese p-Nitrosobasen Salze; mit salzsaurem Hydroxylamin Chinondioxime und mit Phenylhydrazin Additionsproducte. Durch Oxydation entstehen Nitrokörper; durch Reduction Körper vom Typus des Monomethyl-p-Phenylendiamin von Schraube[1]), welche durch Oxydation leicht in blaue Farbstoffe übergehen.

Durch Kochen mit Lauge (NaOH oder KOH) spalten sich diese secundären p-Nitrosobasen in primäre Amine der Fettreihe und Nitrosophenol oder dessen Homologe[2]) wie O. Fischer und Hepp zuerst gezeigt haben.

H. Goldschmidt[3]) behandelte Chinon mit salzsaurem Hydroxylamin und erhielt Nitrosophenol; diese Reaction studirten Nietzki und Kehrmann[4]) weiter und fanden, dass Chinon, Hydrochinon und Nitrosophenol bei längerem Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin in Chinon nach der Formel $C_6H_4(NOH)_2$ liefern. Dieses Chinon wird bei der Oxydation mit Ferridcyankalium zu p-Dinitrosobenzol oxydirt, und bei weiterer Oxydation p-Dinitrobenzol erhalten. O. Fischer und Hepp[5]) haben zuerst die Darstellung eines Nitrosoanilins beschrieben: Nitrosophenol wurde mit Salmiak, essigsaurem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak

[1]) B.B. VIII. 616.
[2]) B.B. XIX. 2991.
[3]) B.B. XVII. 213, 801, 2060.
[4]) B.B. XX. 613, XXI. 428.
[5]) B.B. XIX. 2475.

erhitzt; daraus wurde ein stahlblauer Körper vom Schmelzpunkt 173° erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Professor O. Fischer habe ich die nähere Anwendung obiger Methode auf p-Xylolmonomethyl-Nitrosamin, sowie auf dessen p-Nitrosobase ausgedehnt und theile im Nachstehenden die erhaltenen Resultate mit.

## Gewinnung von Paraxylidin.

$C_8H_{11}N$.

Das Paraxylidin wurde nach einem Verfahren von L. Limpach[1]) dargestellt:

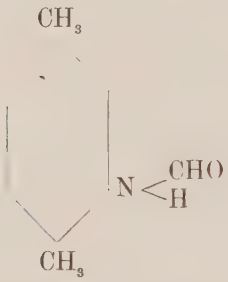
Man gibt zu Rohxylidin (Handelsproduct), welches etwa 50% Metaverbindung und 25% Paraverbindung enthält, die für die Metaverbindung nöthige Menge Essigsäure. [Auf 100 gr Xylidin etwa 70 gr gewöhnliche 37% Essigsäure.] Es beginnt nach einigem Stehen das vorhandene Metaxylidin als essigsaures Salz auszukrystallisiren. Dieses wird gut abgesaugt und zu der erhaltenen Mutterlauge die auf 25% Paraverbindung nöthige Menge Salzsäure gegeben. [Auf 100 gr Rohxylidin etwa 25 gr Salzsäure von 36%.] Man dampft auf dem Wasserbade etwas ein und bringt die Masse an einem kühlen Ort zum Erstarren. Die Krystalle, welche das salzsaure Salz der Paraverbindung sind, werden

[1]) B.B. XX 14, 608.

gut abgesaugt, während in der Mutterlauge die Orthoverbindung etc. bleibt. Das HCl-Salz des Paraxylidin wird mit verdünnter NaOH behandelt, abgehoben und gewaschen, um so nach erfolgter fractionirter Destillation als Hauptmenge ein bei 215% siedendes Paraxylidin zu erhalten.

---

**Formylxylidin.**




$C_9H_{11}NO$.

30 gr Paraxylidin werden mit 10 gr concentrirter Ameisensäure etwa 1/4 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Erkaltet scheidet sich die Verbindung in Krystallen ab, welche man aus Wasser unkrystallisirt in langen weissen Nadeln erhält; aus Alkohol krystallisirt der Körper in weissen ungeordneten Massen vom Schmelzpunkt 111 bis 112° Cels., welche beim Erkalten leicht wieder fest werden. An der Luft färbt sich der Körper leicht röthlich.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 9,39% N | 9,60% N |

Es ergab 0,1710 gr Substanz, 14,9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° Cels. und 740 mm Luftdruck.

0,2560 gr Substanz gaben 0,6800 gr Kohlensäure und 0,1700 gr Wasser.

| Gefunden: | Berechnet für $C_9H_{11}NO$ |
|---|---|
| C: 72,46% | 72,48% |
| H: 7,37% | 7,38% |
| N: 9,60% | 9,39% |
| O: — | 10,74% |

**Monomethylxylidin.** $C_9H_{13}N$.

Nach dem Verfahren von Amé Pictet und P. Crépieux[1]), angegeben für die Darstellung von Alkylformaniliden, gelangt man bei guter Ausbeute zu der Monomethylverbindung des p-Xylidin, wenn man 100 gr Formylxylidin mit einer Lösung von 33 gr KOH in 600 gr Alkohol abs. zusammenbringt; hierauf etwas mehr als die berechnete Menge, etwa 120 gr, $CH_3J$ zusetzt und die Reaction noch durch gelindes Erwärmen am Rückflusskühler unterstützt. Nach zweistündiger Einwirkung filtrirt man vom ausgeschiedenen KJ ab, destillirt Alkohol ab, versetzt mit starker HCl und erhitzt einige Stunden, um so direct von der gebildeten Formylmethylverbindung zur einfachen Methylverbindung zu gelangen. Diese ist ein gelbes Oel vom Siedepunkt 225—227° Cels. bei 735 mm Luftdruck und hat ein spec. Gewicht von 0,962.

Um das Methylparaxylidin rein zu erhalten, versetzt man die von der Verseifung mit HCl saure Flüssigkeit mit NaOH bis alkalisch und destillirt mit den Wasserdämpfen über, extrahirt mit Aether, worauf man nach dessen Verdunsten die neue Verbindung als schön hellgelb gefärbtes Oel erhält von obigen Eigenschaften. Dass die Reaction gut verläuft, beweist die gute Ausbeute; es wurden von 60 gr Formylxylidin 48 gr Monomethyl-p-Xylidin erhalten.

[1]) B. B. XXI. 6. 1106.

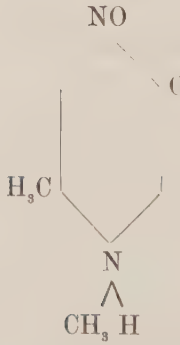
**Para-Methylxylylnitrosamin.** $C_9H_{12}N_2O$.

Löst man 60 gr p-Methylxylidin in verdünnter Schwefelsäure, gibt noch 500 gr Wasser zu und trägt langsam unter Kühlen mit Eis die berechnete (30 gr) Menge $NaNO_2$ ein, so erhält man bei sofortiger Extraction mit Aether nach dessen Verdunsten das p-Methylxylylnitrosamin als gelb-rothes Oel, welches nach längerem Trocknen mit $CaCl_2$ folgende Zahlen bei der Analyse ergab:

| Gefunden: | Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$: |
|---|---|
| C: 65,40% | 65,85% |
| H: 7,37% | 7,32% |
| N: 17,29% | 17,07% |
| O: — | 9,75% |

0,3390 gr Substanz ergab bei der N Bestimmung 53 ccm N bei 739 mm und 21° Cels. 0,2210 gr Substanz ergab 0,5300 gr $CO_2$ und 0,1465 gr $H_2O$.

**Paranitrosomonomethylxylidin.**




$C_9H_{12}N_2O$

erhält man wie folgt:

Man löst p-Xylolmonomethylnitrosamin nach gutem Trocknen in absolutem Aether und gibt langsam alkoholische HCl zu im Verhältniss 1 : 1 gr; lässt stehen; zuletzt

scheidet sich das HClsaure Salz der umgelagerten p-Nitrosobase in gelben Nadeln aus. Der Zusatz von HCl muss in sehr kleinen Portionen und unter Kühlen mit Eis erfolgen.

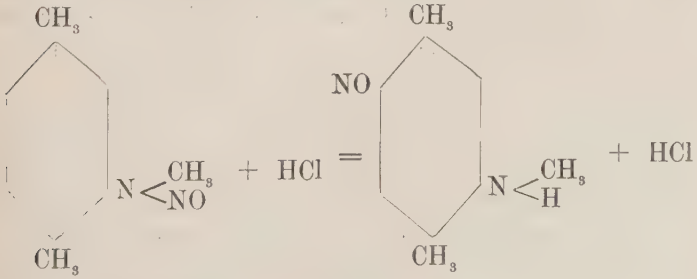
Man giesst die Mutterlauge von gelben Nadeln ab, löst diese in Wasser, filtrirt um Harz zu entfernen und setzt zur erhaltenen Lösung unter Kühlen langsam eine verdünnte Lösung von Ammon, worauf sich die freie Base in grünen Massen abscheidet. Auf der Saugpumpe werden die grünen Massen abfiltrirt mit $H_2O$ gewaschen; auf einem Tonteller getrocknet und zuletzt zwei- bis dreimal aus Benzol oder absolutem Alkohol krystallisirt. Man erhält so die Verbindung in schönen grünen Nadeln mit bläulichem Reflex.

Der Schmelzpunkt liegt bei 164° Cels.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| Gefunden: | Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$: |
|---|---|
| C: 65,72% | 65,85% |
| H: 7,37% | 7.32% |
| N: 17,38% | 17,07% |
| O: — | 9,75% |

0,1176 gr Substanz ergab bei N. Bestimmung 18 ccm N bei 17° Cels. und 744 mm. 0,1160 gr Substanz ergab 0,2795 gr $CO_2$ und 0,0770 gr $H_2O$.

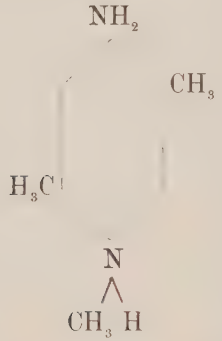



p-Xylylmonomethyl-Nitrosamin = Paranitrosomonomethyl-xylidin

Aus 60 gr Monomethylxylidin wurden 56 gr p-Xylolmonomethyl-Nitrosamin erhalten, ein Beweis, dass die Reaction beinahe quantitativ verläuft, während bei der Umlagerung des Nitrosamins in die Paranitrosobase eine kaum 50% betragende Ausbeute geliefert wurde.

---

**Monomethyl-Xylylendiamin.** $C_9H_{14}N_2$.



Bringt man p-Nitrosomonomethylxylidin $C_9H_{12}N_2O$ in eine Lösung von Zinn und Salzsäure, so tritt nach einiger Zeit vollständige Reduction ein. Man filtrirt die Lösung: dampft ein, um HCl zu verjagen. Den Rückstand nimmt man mit $H_2O$ auf und fällt das vorhandene Zinn mit $H_2S$. Das Filtrat davon dampft man unter $H_2S$-Zuleitung ein, macht mit NaOH alkalisch und extrahirt sofort mit Aether. Da sich die Base leicht oxydirt, so ist es gut, dem Aether einige Stückchen festes KOH zuzusetzen und damit einige Zeit stehenzulassen. Der Aether wird nun abdestillirt und die zurückbleibenden weissen Krystallmassen abwechselnd aus Ligroin und Aether umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise die neue Verbindung in langen beinahe rein weissen Nadeln, welche in trocknem Zustande ziemlich beständig sind, ausserdem aber sich leicht dunkel färben.

Das Diamin ist in Alkohol und Aether leicht löslich; in Wasser schwerer löslich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 83° Cels.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0,2515 gr Substanz gaben 0,6610 gr $CO_2$ und 0,2140 gr $H_2O$. — 0,1670 gr Substanz gaben 27,5 ccm N. bei 18° Cels. und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2$:

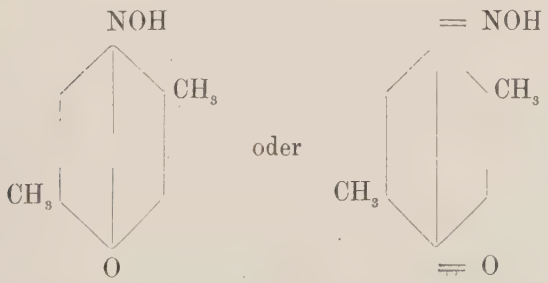
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 72,00 % | 71,69 % |
| H: 9,33 % | 9,45 % |
| N: 18,66 % | 18,59 %. |

Das Zinndoppelsalz der Verbindung krystallisirt in weissen Nadeln.

Das salzsaure Salz des Monomethyl-p-Xylylendiamin krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln; in wässeriger Lösung sind die Salze ziemlich unbeständig, indem sie sich sehr schnell blau färben.

Beim Behandeln mit Eisenchlorid wird die Lösung tief violett bis blau gefärbt.

**Paranitrosoxylenol.** $C_8H_9NO_2$. —




Wie die tertiäre Paranitrosobasen durch Kochen mit Alkali sich in secundäre Amine der Fettreihe und Nitroso-

phenol[1]) spalten, so spalten sich die secundären p-Nitrosobasen in primäre Amine der Fettreihe und Nitrosophenol oder Homologe desselben, wie O. Fischer und E. Hepp zuerst gezeigt haben.[2])

Nach dem Verfahren von ter Meer[1]) erhält man eine gute Ausbeute, wenn man 5 gr Paranitrosomonomethylxylidin in eine siedende Lösung von 25 gr NaOH (deren spec. Gewicht 1,3 beträgt), in 250 gr Wasser einträgt, man erhitzt 5—7 Minuten, wobei unter Abspaltung von $CH_3NH_2$ die neue Verbindung gebildet wird. Während des Kochens geht das gebildete $CH_3NH_2$ leicht weg, was sich durch HCl leicht auffangen lässt.

Nach beendeter Reaction, kühlt man die ammoniakalische Flüssigkeit gut ab, säuert langsam mit verdünnter $H_2SO_4$ an, wobei eine Farbenänderung der Lösung eintritt; extrahirt einige Mal mit Aether. Zu diesem Aether-Auszug setzt man sehr verdünntes Ammoniak; schüttelt gut durch, wobei das Nitrosoxylenol in das Ammoniak geht. Das in Wasser leicht lösliche Ammoniumsalz wird durch $H_2SO_4$ zersetzt, um den Nitrosokörper beinahe rein weiss mit einem geringen Stich ins Gelbe zu erhalten. Diese letztere Operation wird wiederholt und die Verbindung nach dem Abfiltriren und Waschen mit $H_2O$ aus Aether oder Alkohol in schönen weissen Krystallen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 165° Cels. Der Körper löst sich in Alkalien mit rother Farbe, in Aether und Alkohol mit schwach gelber Farbe; in Wasser ist die Verbindung wenig löslich; an der Luft beständig; sie zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,2450 gr Substanz gaben 0,1355 gr $H_2O$ und 0,5715 gr $CO_2$. — 0,2220 gr

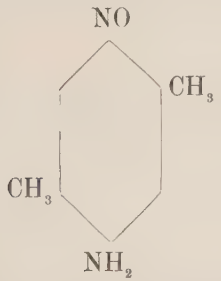
[1]) B. B. VIII. 622. ter Meer.

[2]) B. B. XIX. 2991.

Substanz gaben 17,8 ccm feuchten N bei 18° Cels. und 750 mm Druck.

| Berechnet für $C_8H_9NO_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 63,57% | 63,62% |
| H: 5.96% | 6,13% |
| N: 9,27% | 9,14% |
| O: 21,19% | — |

**Paranitrosoxylidin.** $C_8H_{10}N_2O$.




Zur Darstellung dieses Körpers benützte ich die Methode die von O. Fischer und E. Hepp für die Darstellung des Nitrosoanilin angegeben[1]):

Ein Theil p-Nitrosoxylenol wurde mit 5 Theilen Salmiak und 10 Theilen essigsaurem Ammoniak gemischt und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt unter zeitweisem Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak. Ist die Reaction beendet und reagirt das Gemisch alkalisch so wird das Ganze in Wasser eingetragen; die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise die Verbindung in schönen nadelförmigen und zu Büscheln vereinigten grünen Krystallen, die bei 169° Cels. schmilzt und durch Kochen mit NaOH wieder in p-Nitrosoxylenol gespalten wird.

[1]) B. B. XX. 2474.

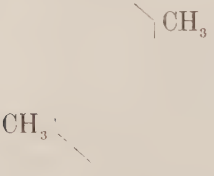
In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, in Alkohol, Benzol etc. leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1150 gr Substanz gaben 0,0710 gr $H_2O$ und 0,2700 gr $CO_2$. — 0,1300 gr Substanz gaben 21,10 ccm feuchten Stickstoff bei 16° Cels. und 753 mm Luftdruck.

| Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 64,00 % | 64,03 % |
| H: 6,66 % | 6,86 % |
| N: 18,66 % | 18,75 % |
| O: 10,67 % | — |

**Paraxylochinondioxim.** $C_8H_{10}N_2O_2$.



Wie Nietzki und Kehrmann[1]) zeigten, liefert Nitrosophenol bei längerem Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin ein Chinondioxim nach der Formel $C_6H_4(NOH)_2$; welches ein sehr beständiger Körper vom Schmelzpunkt 240° Cels. ist. Die gleiche Reaction tritt ein, wenn man p-Nitrosomonomethylxylidin mit salzsaurem Hydroxylamin längere Zeit stehen lässt, wobei immer $CH_3NH_2$ neben $H_2O$ austritt.

Um das p-Xylochinondioxim zu erhalten wurden 2 gr Nitrosobase in Alkohol gelöst, darauf 3 gr $NH_2OH$. HCl. zugegeben und einige Tage stehen lassen. Die zuerst grüne Lösung scheidet namentlich auf Zusatz von Wasser das

[1]) B.B. XX. 613, XXI. 428.

Dioxim als gelben Niederschlag ab. Dieser ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; um ihn zu reinigen löst man denselben in viel heissem Alkohol, schüttelt mit Thierkohle; filtrirt ab, um so die Verbindung aus Alkohol in feinen gelben Massen zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 254° Cels. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2095 gr Substanz geben 0,4455 gr $CO_2$ und 0,1160 gr $H_2O$. — 0,2225 gr Substanz gaben 32,5 ccm feuchten N bei 14° Cels. und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 57,83 % | 57,99 % |
| H: 6,02 % | 6,20 % |
| N: 16,87 % | 16,82 % |
| O: 19,27 % | — |

Das p-Xylochinondioxim löst sich in NaOH; setzt man zu dieser Lösung eine schwache Lösung von Ferridcyankalium in der Kälte, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Diesen filtrirt man ab, wäscht gut aus und unterwirft ihn direct nach dem Tocknen der Analyse. Die Substanz gab folgende Zahlen:

0,2240 gr Substanz gaben 34 ccm N. bei 18° Cels. und 750 mm Druck.

Berechnet für Dinitroso-p-Xylol $C_8H_8N_2O_2$:

| Berechneter N: | Gefunden: |
|---|---|
| 17,08 % | 17,29 % |

Der Körper schmilzt bei 250° Cels.; ist in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

Beim Kochen des Dioxim mit Ferridcyankaliumlösung wird es zu Dinitro-p-Xylol weiter oxydirt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2060 gr Substanz gaben 0,3665 gr $CO_2$ und 0,0810 gr $H_2O$. — 0,1740 gr Substanz gaben 22 CCN bei 19° Cels. und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_4$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 48,98 % | 48,54 % |
| H: 4,08 % | 4,32 % |
| N: 14,29 % | 14,34 % |
| O: 32,65 % | — |

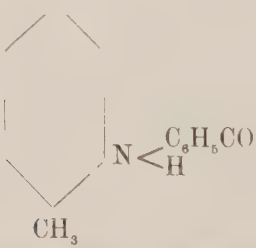
Der Körper ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, daher konnte er auch nur als dunkel orange gefärbter Niederschlag erhalten werden.

Mit der Darstellung der bisher beschriebenen Körper, welche sich alle vom p-Nitrosomonomethylxylidin ableiten, beschäftigt, versuchte ich auch das Paraxylidin mit einigen andern Körpern zu condensiren. Ich erhielt ein Benzoylxylidin; ein Benzyliden-p-Xylidin, welches ich nach dem Verfahren von O. Fischer[1]) wie das Benzylidenanilin in trockener alkolischer Lösung durch Natriumamalgam zu Benzyl-p-Xylidin reducirte.

Ferner erhielt ich noch ein Condensationsproduct des Paraxylidin mit m-Nitro-Benzaldehyd.

In Folgendem erlaube ich mir die erhaltenen Resultate ausführlicher mitzutheilen:

**Benzoylxylidin.** $C_{15}H_{15}NO$.



Bringt man p-Xylidin mit Benzoylchlorid in ihren äquivalenten Mengen zusammen, so entsteht unter HCl

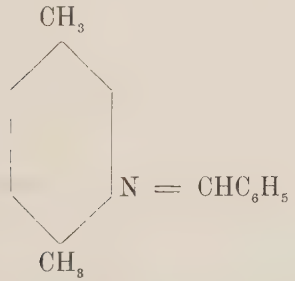
[1]) B. B. XIX. 748.

Entwicklung sofort eine heftige Reaction. Nach einigem Stehen erstarrt die Masse, welche mit $H_2O + HCl$ gekocht wird, um sie zu reinigen; man filtrirt ab, wäscht mit verdünnter NaOH. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst und nach öfterem Umkrystallisiren daraus in weissen Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 140° Cels. und erstarren wieder beim Erkalten.

Die gut getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen: 0,1850 gr Substanz ergab 10,5 ccm feuchten N bei 744,5 mm und 20° Cels. 0,2240 gr Substanz ergab 0,6555 gr $CO_2$ und 0,1375 gr $H_2O$. Also auf $C_{15}H_{15}NO$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 80,00% | 79,89% |
| H: 6,66% | 6,82% |
| N: 6,22% | 6,35% |
| O: 7,12% | — |

**Benzyliden-p-Xylidin.** $C_{15}H_{15}N$.




Erwärmt man äquivalente Mengen p-Xylidin und Bittermandelöl am Rückflusskühler einige Zeit, so scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische Masse ab, welche sich unter $H_2O$ Abspaltung gebildet. Man löst die neue Verbindung in $H_2O$; kocht öfter damit dieselbe aus, um das

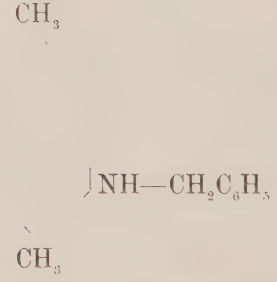
anhaftende Bittermandelöl zu entfernen: filtrirt ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, worauf man die Verbindung in schönen schwach gelblich gefärbten Blättchen erhält. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 101—102° Cels. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,6030 gr Substanz gab 0,3945 gr $H_2O$ und 1,9145 gr $CO_2$.

0,2801 gr Substanz gab 17 ccm feuchten N bei 740 mm Druck und 20° Cels.

| Berechnet für $C_{15}H_{15}N$: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 86,12% | 85,83% |
| H: 7,18% | 7,26% |
| N: 6,69% | 6,75% |

**Benzylparaxylidin.** $C_{15}H_{17}N$.



Wie O. Fischer[1]) zeigte, lassen sich alle Aminbasen vom Typus Benzylidenanilin in Reductionskörper umwandeln, wenn man in vollständig wasserfreien Lösungsmitteln operirt, und gebrauchte als solches absoluten getrockneten Alkohol.

Zur Reduction benützt man am besten Natriumamalgam von 3—4%. Zur Darstellung des Benzylparaxylidin löst

[1]) B. B. XIX. 748.

man Benzylidenparaxylidin in 5—6fachem Gewicht absoluten Alkohol; setzt die 2fach berechnete Menge Natriumamalgam portionsweise unter gutem Umschütteln zu und erwärmt zuletzt noch einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler.

Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die neue Verbindung ab. Um die Base rein zu erhalten löst man dieselbe in verdünnter Salzsäure, dampft beinahe vollständig ab, um etwa vorhandenes Benzyliden-p-Xylidin zu zerlegen in Xylidin und Benzaldehyd. Hierauf macht man die Flüssigkeit alkalisch, destillirt mit den Wasserdämpfen Xylidin und Benzaldehyd ab, um im Rückstand die reine Benzylverbindung zu erhalten. Diese lässt sich durch Aether leicht aus der wässerigen Flüssigkeit erhalten. Lässt man den Aether verdunsten und unterwirft den Rückstand der fractionirten Destillation, so erhält man die Base als ein hellgelbes Oel, welches bei 320—325° Cels. übergeht.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Aether und Benzol in prächtigen weissen Krystallen.

Zur Identifizirung des Benzyl-p-Xylidin führte ich dasselbe in das Nitrosamin über, welches die Liebermann'sche Reaction sehr schön zeigte.

Die Analyse der Benzylverbindung $C_{15}H_{17}N$ gab folgende Zahlen:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 85,30% | 85,18% |
| H: 8,06% | 8,07% |
| N: 6,63% | 6,88% |

0,6990 gr Substanz ergaben 42CC N bei 17° Cels. und 750 mm Druck; 0,3010 gr Substanz ergaben 0,9400 gr $CO_2$ und 0,2250 $H_2O$.

**Condensation** von **Paraxylidin** und **m-Nitrobenzaldehyd.**

Durch Mischung von 1 Molekül reinem m-Nitrobenzaldehyd mit 1 Molekül p-Xylidin tritt sehr bald eine merkliche Reaction ein. Zur Vervollständigung der Einwirkung erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis das bei dem Prozess entstandene Wasser entwichen ist. Es resultirt so eine röthliche klare Flüssigkeit, die beim Erkalten rasch erstarrt.

Das Product ist fast vollständig reines Nitrobenzylidenparaxylidin. Aus Alkohol erhält man dasselbe in gelben Nadeln, welche bei 126° Cels. schmelzen. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin schwerer löslich, leichter in heissem Alkohol und Benzol und unlöslich in Wasser.

Durch verdünnte Säuren wird das m-Nitrobenzylidenparaxylidin in seine Componenten gespalten.

Diesen Körper wie das Benzyliden-p-Xylidin in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam zu reduciren gelingt nicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 70,86% | 70,99% |
| H: 5,51% | 5,50% |
| N: 11,02% | 11,08% |
| O: 12,60% | — |

O. Fischer und L. Wacker[1]) beschrieben die Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin. Es zeigte sich, dass z. B. Nitrosoanilin in verdünnter alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung gibt, welche durch Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien sich unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Wie sich durch spätere Analysen herausstellte, war die erhaltene Verbindung nicht durch einfache Addition entstanden, sondern sie enthielt 2 (H) Wasserstoffatome weniger.

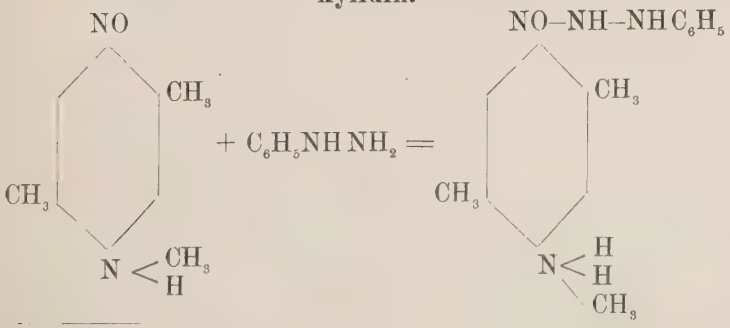
Der Process scheint im Sinne folgender Gleichung zu gehen:

$$3\ C_6H_4N_2O + 2\ C_6H_8N_2 = 2\ C_{12}H_{12}N_4O +$$

Nitrosoanilin. $C_6H_4\ (NH_2)_2 + H_2O$

Eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung suchte ich mit p-Nitrosomonomethylxylidin und Phenylhydrazin zu erhalten, allein ohne Erfolg wie nachstehender Versuch zeigt:

**Phenylhydrazinverbindung** mit **Paranitrosomonomethylxylidin.**




[1]) XXI. 685. 2609.

Um diese Verbindung zu erhalten[1]) wurde 1 Theil Nitrosobase in Alkohol gelöst und mit 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung, welche zuerst grünlich gefärbt war, nahm langsam eine röthliche Farbe an. Nachdem das Ganze einen Tag sich überlassen war, wurde dann auf Zusatz von Wasser eine gelbbraune harzige Substanz abgeschieden. Dieselbe in grösserer Menge rein darzustellen gelang nicht.

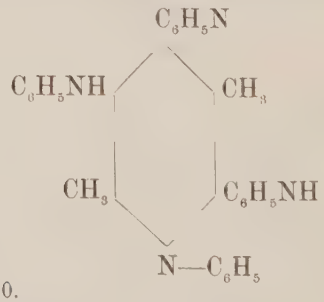
Eine sehr interessante Verbindung erhielt zuerst Kimich[2]) aus Nitrosophenol, sowie aus Nitrosodimethylanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin; er nannte dieselbe Azophenin.

Witt, O.N.[3]) fand die Entstehung des Azophenin aus Amidoazobenzol und ähnlichen Azokörpern bei der Indulinschmelze.

Da O. Fischer und Hepp[4]) ein Azophenin aus einer secundären p-Nitrosobase durch Condensation mit Anilin dargestellt haben, so glaubte ich auch ein Azophenin durch Einwirkung von p-Nitrosomonomethylxylidin auf Anilin erwarten zu dürfen. Leider erhielt ich nur eine rothbraune amorphe Substanz, deren Reindarstellung mir nicht gelang.

In nachstehendem Versuch zeigte sich am Schluss mit grosser Wahrscheinlichkeit die Bildung eines Indulinkörpers.

**Azophenin** aus dem **p-Nitroso-Monomethylxylidin** von der Formel

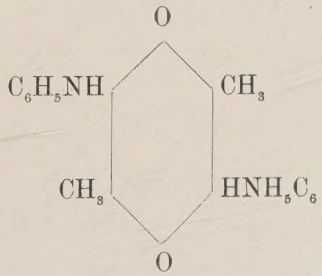



[1]) cf. XXI 2610.
[2]) B. B. VIII. 1028.
[3]) B. B. XX. 1538.
[4]) B. B. XX. 2479.

Dieses Azophenin zu erhalten wurde wie folgt verfahren: 1 gr der Base, 4 gr Anilin und 2 gr salzsaures Anilin wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbe ging dabei sehr rasch in blau über. Trotz der verschiedensten Modificationen obigen Verfahrens gelang es nicht ein Azophenin zu isoliren; immer hatte sich ein Gemenge von Körpern gebildet, die der Indulinreihe angehörten. Alle Bemühungen ein Indulin rein zu erhalten, waren ohne Erfolg, da es mir zuletzt an reinem Ausgangsmaterial mangelte.

Zum Schlusse stellte ich aus dem nach der Methode von Limpach[1]) dargestellten p-Xylidin das zugehörige p-Xylochinon dar. Ich benutzte die von Schniter[2]) angegebene Methode ohne dabei besonders gute Ausbeute zu erhalten. Sämmtliche Eigenschaften dieses p-Xylochinon stimmten mit dem von Nietzki für dasselbe angegebenen überein. Die Verbindung krystallisirt in schönen langen gelbgefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei etwa 124° liegt.

**Dianilido-p-Xylochinon.** $C_{20}H_{18}N_2O_2$. —




Um diese Verbindung zu erhalten bringt man etwa 3 gr p-Xylochinon mit 2 gr Anilin zusammen, um sie in

[1]) B. B. XX. 14. 608.

[2]) B. B. XX. 2282.

alkoholischer Lösung noch einige Zeit am Rückflusskühler zu erwärmen. Destillirt man nun den Alkohol zur Hälfte ab, so scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung sehr bald in kleinen gelbbraunen Nadeln ab. Diese kann man abfiltriren, mit etwas Alkohol waschen, um sie nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein zu erhalten.

Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 264°; die Analyse ergab folgende Zahlen:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C: 75,47% | 75,50% |
| H: 5,66% | 5,38% |
| N: 8,80% | 8,82% |

Es gaben 0,2074 gr Substanz 0,1004 gr $H_2O$ und 0,5740 gr $CO_2$. 0,1585 gr Substanz ergaben 12,25 CCN bei 741 mm Druck und 15° Cels.